Zur Kenntniss

des

o-Amidobenzaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Jacob Eliasberg
aus Minsk
Candidat der math. Wissenschaften.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1890.

Zur Kenntniss

des

o-Amidobenzaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Jacob Eliasberg
aus Minsk
Candidat der math. Wissenschaften.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1890.

Dem Andenken seines Vaters

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0143

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedländer im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle diesem meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Theil werden liess.

Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Einleitung.

Die Reduction der Nitrobenzaldehyde, sowohl der Meta-, als der Ortho- und der Para-Verbindung mit verschiedenen Mitteln (sauern) hat immer zu festen amorphen, kaum basischen Körpern geführt[1]), welche offenbar nicht die Amidoaldehyde selbst, sondern Condensationsproducte derselben waren.

Zuerst ist es Gabriel[2]) gelungen, auf eine eigenthümliche Weise, nämlich aus Orthoamidonitrosomethylbenzol $o\text{-}C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2NO}$ durch Oxydation mit Eisenchloridlösung uncondensirten o-Amidobenzaldehyd zu gewinnen. Es hat sich herausgestellt, dass o-Amidobenzaldehyd sich schon bei Gegenwart kleiner Mengen von Mineralsäuren condensirt, und auf diese Weise hat sich auch die Erfolglosigkeit der früheren Versuche erklärt.

Kurz darauf hat P. Friedländer[3]) eine Methode veröffentlicht, welche gestattet, o-Amidobenzaldehyd direct aus o-Nitrobenzaldehyd zu gewinnen durch Reduction desselben, und zwar bei Anwendung neutraler oder schwach basischer Reductionsmittel.

Der auf diese Weise dargestellte Aldehyd, sowie

---

[1]) Rudolph Ber. XIII. O. Fischer Ber. XV. 100. P. Friedländer Ber. XIV. 2109.

[2]) Ber. XV. 2004.

[3]) Ber. XV. 2572.

auch der von Gabriel[1]) erhaltene krystallisirt aus Wasser in weissen, silberglänzenden Blättchen, welche bei 39° bis 40° schmelzen. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, ertheilt denselben einen durchdringenden, süsslichen, an Indigoküpe erinnernden Geruch, ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc., ziemlich schwer in Wasser, und zwar in 200 Theilen, fast unlöslich in Ligroin. Dieser Körper ist[2]) in kalter concentrirter Salzsäure mit hellrother Farbe löslich. Lässt man diese Lösung längere Zeit stehen, so geht nach und nach die hellrothe Farbe in eine dunkelrothe über und man erhält nach dem Verdunsten der überschüssigen Salzsäure im luftleeren Exsiccator einen dunkelrothen Syrup, der zu schön ziegelrothen Prismen erstarrt, welche die Zusammensetzung $C_{14} H_{12} N_2 O . HCl$ besitzen.

Verdünnte Säuren wirken in der Kälte condensirend auf diesen Körper.

Versetzt man seine kalte wässerige Lösung mit wenig Salzsäure, so färbt sich die anfangs klare Flüssigkeit bald roth und nach einiger Zeit fällt ein gelblicher harzartiger Körper nieder, während die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt. Bei gleichem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich die Flüssigkeit viel schneller und man erhält denselben Körper, der nach dem Reinigen und Umkrystallisiren dieselbe Zusammensetzung $C_{14} H_{12} N_2 O$ besitzt.

Diese Verbindung hat nur schwach basische Eigenschaften, indem sie sich in Säuren löst, durch Wasser aber wieder ausgefällt wird. Sie ist geruchlos und

[1]) l. c. p. 2005.

[2]) C. J. Göhring. Inaug.-Dissertation. München.

mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Beim Kochen mit verdünnter Säure wird unter Wasseraufnahme Aldehyd langsam regenerirt.

Die Anwesenheit der freien Aldehydgruppe in der durch Reduction des o-Nitroaldehyds dargestellten Verbindung wurde durch ihre Löslichkeit in Natriumbisulfit, sowie durch die Reductionsfähigkeit ammoniakalischer Silberlösung gegenüber nachgewiesen.

Die Amidogruppe wurde durch die Ueberführung in die Hydroxylgruppe mittelst salpetriger Säure, sowie durch die Bildung einer Acetylverbindung [1]) bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid constatirt.

Als weiterer Beweis für die Anwesenheit einer freien Aldehydgruppe in dem reducirten o-Nitroaldehyd kann die weiter unten beschriebene Phenylhydrazinverbindung dienen, für die der freien Amidogruppe die Ueberführung dieses Körpers (des reducirten o-Nitroaldehyds) in den von E. Fischer auf ganz anderem Wege erhaltenen Indazol.

Der Amidoaldehyd, sowohl die Amidogruppe wie auch die Aldehydgruppe, und zwar in der Ortho-Stellung zu einander enthaltend, ist wegen der grossen Reactionsfähigkeit beider Gruppen zu verschiedenen Condensationen fähig. Es genügt schon eine ganz geringe Menge einer Mineralsäure, um eine Condensation des Aldehyds hervorzurufen. Es treten dabei mehrere Molecüle unter Wasseraustritt zusammen. Das Product $C_{14} H_{12} N_2 O$ ist wahrscheinlich ebenso zusammengesetzt wie das Benzilidenanilin $C_6 H_5 CH = N . C_6 H_5$ und durch Vereinigung der Aldehydgruppe des einen Molecüls

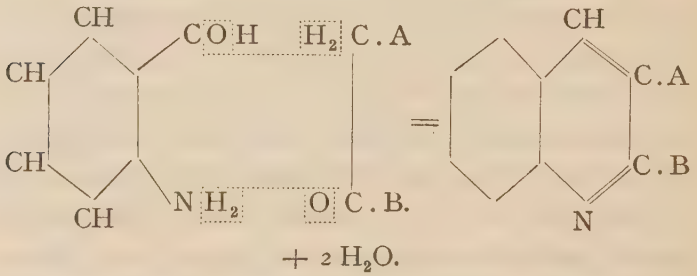
[1]) P. Friedländer und R. Henriques. Ber. XVI. 1384.

mit der Amidogruppe eines zweiten zu Stande gekommen.

Viel interessanter ist die Condensation, welche o-Amidobenzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen eingeht.

P. Friedländer[1])[2]) hat eine Reaction beschrieben, bei welcher sowohl die Aldehyd- wie auch die Amidogruppe in Mitwirkung treten, namentlich die Bildung von Chinolin aus o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd. Man braucht nur eine wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit wenig Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge zu versetzen und das direct gebildete Chinolin zu isoliren.

Eine nähere Untersuchung dieser Umsetzung hat gezeigt, dass dieselbe nicht auf Acetaldehyd allein beschränkt ist und dass eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen in analoger Weise mit o-Amidobenzaldehyd unter Bildung von im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten reagiren. Derartige Verbindungen entstehen allgemein nach der Gleichung:



Wenn man Ketone von der Form $CH_3 COC\equiv$ auf o-Amidoaldehyd einwirken lässt, erhält man α-Substi-

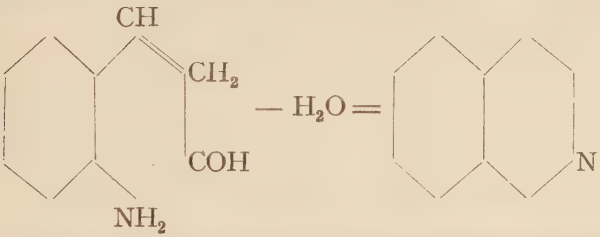
[1]) Ber. XV. 2573.

[2]) P. Friedländer und C. Göhring. Ber. XVI. 2833.

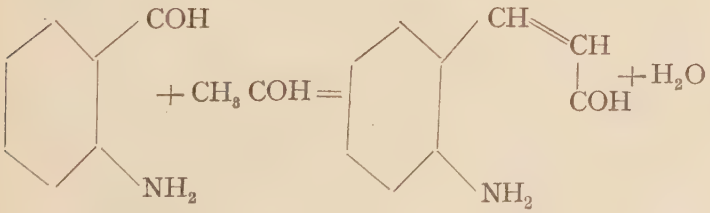
tutionsproducte des Chinolins, lässt man dagegen Aldehyde von der Form $-CH_2COH$ auf den Aldehyd reagiren, so gelangt man zu β-Substitutionsproducten.

Als Condensationsmittel verwendet man in allen Fällen Natronlauge und die Reaction vollzieht sich grösstentheils in verdünnter wässeriger Lösung und in der Kälte, theils aber in alkoholischer Lösung beim Kochen glatt bis zur Bildung des betreffenden Chinolinderivates.

Diese Synthese des Chinolins, die am einfachsten die Constitution des Chinolins beweist, ist derjenigen von Baeyer und Drewsen analog. Baeyer und Drewsen [1]) haben bei der Reduction des o-Nitrozimmtaldehyds statt o-Amidozimmtaldehyd sein Anhydrid, das Chinolin erhalten:



Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch hier bei der Einwirkung von o-Amidobenzaldehyd auf Acetaldehyd intermediär o-Amidozimmtaldehyd nach der Gleichung



[1]) Ber. XII. 460. 1320.

entsteht, der wegen seiner Unbeständigkeit Wasser abspaltet und in Chinolin übergeht.

Nach der obigen Reaction sind schon folgende Körper dargestellt worden: Chinolin, Chinaldin, α-Phenylchinolin, β-Phenylchinolin, Chinaldincarbonsäure, und auf etwas abweichendem Wege: Aethylcarbostyril und Benzoylcarbostyril.

Um die Reaction zu verallgemeinern, ist die Condensation mit den Ketonen: Aethylmethylketon, Diäthylketon, Methylnaphtylketon, den Diketonen: Acetylaceton und Acetonylaceton und dem Phlorogucin unternommen worden. Es wurden dabei folgende weiter unten näher beschriebene Körper erhalten:

Dimethylchinolin, Methyläthylchinolin, Naphtylchinolin, Methylchinolinmethylketon, Dimethyldichinolyl und (wahrscheinlich) Dioxyacridin.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des o-Amidobenzaldehyds diente mir o-Nitrozimmtsäureester. Dieser wurde nach der Methode von Baeyer[1]) durch Digeriren mit gleichen Mengen concentrirter Schwefelsäure, Essigsäure und Wasser verseift und die erhaltene Säure collirt, gewaschen und getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene o-Nitrozimmtsäure wurde mit Soda neutralisirt und nach dem von Einhorn modificirten Verfahren von P. Friedländer[2]) mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Der entstandene o-Nitrobenzaldehyd wurde mit Eisenvitriol und Ammoniak reducirt, und zwar in folgender Weise:

100 Theile Eisenvitriol werden in Wasser gelöst; zur warmen Lösung werden 6 Theile o-Nitrobenzaldehyd zugegeben und durchgeschüttelt, dann gibt man die zur Reduction des Eisenvitriols nothwendige Menge Ammoniak unter stetem Umschütteln hinzu. Nach dem Verschwinden des Ammoniakgeruches destillirt man mit Wasserdämpfen vollständig über.

Bei der Reduction hat sich herausgestellt, dass ein Ueberschuss an Ammoniak die Ausbeute an o-Amidobenzaldehyd verringert und dass merkwürdigerweise

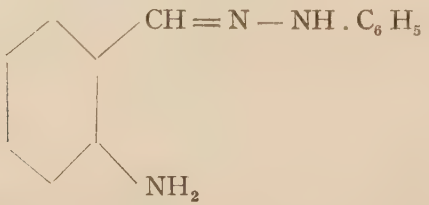
[1]) Ann. 212. 151.
[2]) Ber. XIV. 2801.

Ammoniak durch Natronlauge nicht ersetzt werden kann. Wenn man statt Ammoniak Natronlauge zur Reduction verwendet, bildet sich vermuthlich Anthranil, das auch als Oel bei der Destillation übergeht, von überschüssiger Natronlauge aber sofort in anthranilsaures Natron verwandelt wird.

Phenylhydrazinverbindung des o-Amidobenzaldehyds.

Um diese Verbindung darzustellen, wird o-Amidobenzaldehyd mit Phenylhydrazin und ein paar Tropfen Eisessig versetzt. Selbst in sehr verdünnter Lösung und in der Kälte scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelblicher flockiger Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln erhalten wird. Der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, schwieriger in heissem Benzol. Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in schönen, fast farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 222°, die sich bei längerem Stehen an der Luft bräunen.

Die Verbindung hat die Constitution:

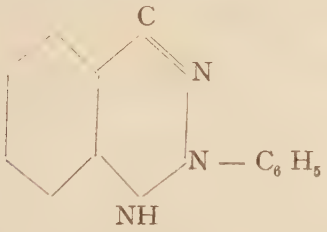


und lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1911 g Substanz ergaben 31,2 ccm feuchten N_2 bei 11° und einem Barometerstand von 767,5 mm.

Berechnet für $C_{13} H_{13} N_3$	Gefunden:
N = 19,90	19,66.

Versuche, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln eine Verbindung von der Formel



zu erhalten, waren erfolglos.

Indazol aus o-Amidobenzaldehyd.

o-Amidobenzaldehyd wird in überschüssiger concentrirter Salzsäure gelöst und die gut gekühlte Lösung (am besten durch eine Kältemischung) mit der berechneten Menge Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst, versetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit gelbroth unter Bildung von salzsaurem o-Diazobenzaldehyd, was daran zu erkennen ist, dass die Lösung beim Kochen Stickstoff entwickelt unter Auftreten des Geruchs von Salicylaldehyd, dass sie ferner mit Naphtolsulfosäuren einen Farbstoff liefert.

Diese Diazobenzaldehydlösung wird mit überschüssiger alkalischer Natriumsulfitlösung versetzt, wobei die anfangs rothe Farbe nach einiger Zeit heller gelb wird. Nach einigem Stehen schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether aus und verdunstet denselben. Die zurückbleibende Krystallkruste wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Erkalten krystallisirt die Verbindung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 146,5°.

Der chemische Vorgang ist dabei folgender:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2\,HCl \\ COH \end{matrix} + NOOH = C_6H_4 < \begin{matrix} N=N.Cl \\ COH \end{matrix} + 2\,H_2O$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N=N.Cl \\ COH \end{matrix} + 4\,H = C_6H_4 < \begin{matrix} NH.NH_2.HCl \\ COH \end{matrix}$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH.NH_2.HCl \\ COH \end{matrix} + Na\,OH = C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ CH \end{matrix} > N + Na\,Cl + 2\,H_2O.$$

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung stimmt sowohl in ihrem Schmelzpunkte, wie auch in allen ihren Eigenschaften mit dem von E. Fischer und H. Kurzel[1]) auf ganz anderem Wege dargestellten Indazol überein, welches sich durch Erhitzen von Hydrazinzimmtsäure, wobei Essigsäure abgespalten wird, nach folgender Gleichung bildet:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH=CH.CO_2H \\ NH-NH_2 \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > N + CH_3\,CO_2H.$$

o-Amidobenzaldehyd und Methylaethylketon.

Eine wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd wird mit überschüssigem Aethylmethylketon und ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und nach einigem Stehen scheidet sich ein gelblicher fester Körper ab. Um das Condensationsproduct rein zu erhalten, wird am zweckmässigsten in folgender Weise verfahren: die Flüssigkeit wird direct mit Aether ausgeschüttelt. Dabei geht in den Aether sowohl das gebildete Condensationsproduct, wie auch das überschüssige Methyläthylketon. Um die beiden Körper von einander zu trennen, wird die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, die wässerige Flüssigkeit abgelassen, mit Natronlauge ver-

[1]) Ann. 221. 280.

setzt und nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben Krystalle, die unter dem Mikroskope als Säulen erscheinen und bei 67,5° schmelzen.

Der auf diese Weise erhaltene Körper ist in Säuren löslich, etwas löslich in Wasser, leicht in Aether und Ligroin, sehr leicht in Alkohol.

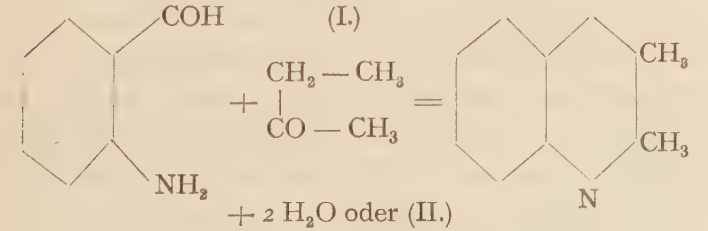
Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes dieses Körpers mit Platinchlorid, so entsteht ein hellgelber Niederschlag des Platindoppelsalzes, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt.

Dieses Salz wurde analysirt und ergab folgendes Resultat:

0,2075 g bis zum constanten Gewicht bei 110° getrockneten Salzes lieferte 0,0556 Pt.

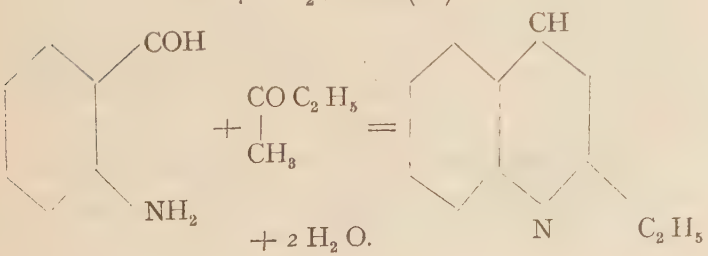
Berechnet für $[C_{11}H_{11}NHCl]_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt 26.83	26.79

Die Reaction kann in diesem Falle, wie aus dem in der Einleitung Gesagten leicht ersichtlich ist, auf zweierlei Weise verlaufen:



(I.)

+ 2 H_2O oder (II.)



+ 2 H_2O.

Der entstandene Körper könnte demnach entweder α-β-Dimethylchinolin oder aber α-Aethylchinolin sein. Sowohl α-Aethylchinolin wie auch α-β-Dimethylchinolin sind schon auf ganz anderem Wege dargestellt.

Die erste Verbindung ist von Rehrer[1]) durch zweistündiges Erhitzen von Chinolinjodäthylat auf 280° und von Döbner[2]) durch Glühen von Aethylchinolinmonocarbonsäure (Py_1äthyl-Py_3Carbonsäure) mit Natronkalk. Nach den übereinstimmenden Angaben der oben genannten Autoren ist die Verbindung eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 256—258°.

Da das von mir erhaltene Product fest ist, so ist die Constitutionsformel II ausgeschlossen.

Dimethylchinolin (Py 1.2) ist von Rohde[3]) dargestellt durch Eintragen von einem Molecül Tiglinaldehyd $CH_3 - CH = C<\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}$ in ein auf 80°—85° erwärmtes Gemisch von 4 Molecülen salzsaurem Anilin und 4 Molecülen concentrirter Salzsäure.

Die Eigenschaften des von mir erhaltenen Condensationsproductes, die Löslichkeitsverhältnisse, die Krystallform, die Löslichkeit der Salze stimmen mit denen der von Rohde dargestellten Verbindung überein. Ich finde nur den Schmelzpunkt 67,5° statt 66° und dass das Platindoppelsalz aus Wasser umkrystallisirt kein Krystallwasser hat, während Rohde für das Salz die Formel $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4\ 2H_2O$ angibt.

---

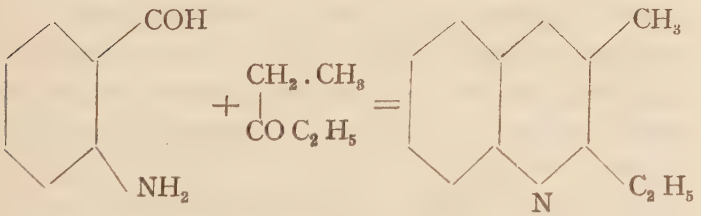
[1]) B. B. XIX. 2996.
[2]) Ann. 242. 273.
[3]) B. B. XX. 1912. XXII. 269.

o-Amidobenzaldehyd und Diäthylketon.

Die wässerige Lösung des o-Amidobenzaldehyds wird mit Diäthylketon im Ueberschuss und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach kurzem Stehen wird die Flüssigkeit ganz trüb.

Um das entstandene Condensationsproduct zu isoliren, verfährt man ebenso, wie im vorhergehenden Falle. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende krystallinische Körper ist mit Wasserdämpfen flüchtig, das auf diese Weise erhaltene Oel erstarrt beim Abkühlen sofort zu einer Krystallmasse. Der Körper ist etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther, krystallisirt aus Petroleumäther in schiefen, gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkte 57°.

Die Reaction verläuft dabei in folgender Weise:



$$+ 2\,H_2O.$$

Der entstandene Körper ist Py 12. Aethylmethylchinolin.

Beim Versetzen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid entsteht ein gelber Niederschlag des Platindoppelsalzes. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, getrocknet bei 110° und analysirt. Es ergab sich folgendes Resultat:

0,2895 g Substanz lieferten 0,751 Platin.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt = 25.83	25.94

Naphtylmethylketon u. o-Amidobenzaldehyd.

Die äquivalenten Mengen von o-Amidobenzaldehyd und festem Naphtylmethylketon werden in Alkohol gelöst, mit alkoholischem Natron versetzt und aufgekocht. Nach kurzem Kochen scheidet sich ein fester Körper in gelblichen Blättchen ab. Man lässt erkalten und filtrirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper ganz rein in fast farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 161°.

Das auf diese Weise erhaltene Condensationsproduct ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wässeriger verdünnter Salzsäure erhält man das salzsaure Salz des Körpers, welches sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol löst. Aus Wasser krystallisirt es in feinen gelblichen Nadeln. Das schwefelsaure und das chromsaure Salz werden auf ähnliche Weise erhalten; sie sind in Wasser sehr schwer löslich, krystallisiren in Nadeln.

Um das Platindoppelsalz dieses Körpers zu erhalten, löst man das salzsaure Salz in viel heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure und versetzt die heisse saure Lösung mit Platinchlorid. Der entstehende Niederschlag des Platindoppelsalzes besteht aus gelben mikroskopischen Nadeln, ist äusserst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

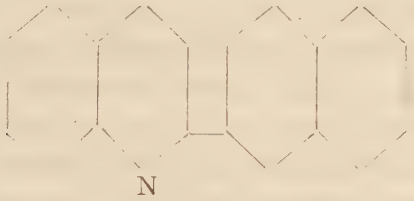
0,1858 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6105 CO_2 und 0,0915 H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{13}N$	Gefunden:
C = 89,80%	89,61%
H = 5,10 „	5,46 „

Die Reaction verläuft dabei folgendermassen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COH \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO - C_{10}H_7 \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} C = CH \\ | \\ N = CH - C_{10}H_7 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Da nach den Untersuchungen von Engler und Schweitzer und von Pechmann der feste Keton β-Naphtalinketon ist, so wird die Constitution des Condensationsproductes folgende sein:



Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Condensation des Amidobenzaldehyds in diesem Falle sehr viel schwieriger verläuft und nur durch Einwirkung von alkoholischem Natron bewirkt werden konnte; offenbar in Folge des im Vergleich zur Ketongruppe grossen Moleculargewichtes der Verbindung. Vermuthlich aus demselben Grunde gelingt die Condensation des o-Amidobenzaldehyds mit Desoxybenzoin, welche zu einem Diphenylchinolin führen müsste, nicht.

o-Nitrobenzaldehyd und Acetylaceton.

Acetylaceton wurde nach der Methode von Zadel[1]) aus Aceton, Essigäther und metallischem Natrium dar-

[1]) Ber. XXII. 1009.

gestellt. Ich möchte dabei bemerken, dass es nothwendig ist, um eine gute Ausbeute zu erzielen, mit feinem Natriumdraht zu arbeiten; gibt man Natrium in Form von Scheiben zu, die mit der Hand geschnitten sind, so verringert sich die Ausbeute fast um das Zehnfache.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit einem kleinen Ueberschuss von Acetylketon und ein paar Tropfen Natronlauge, so trübt sich die Flüssigkeit. Lässt man die Flüssigkeit in der Kälte 2—3 Stunden stehen, so scheidet sich ein in langen farblosen Nadeln krystallisirender Körper ab. Der Körper ist löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, schwieriger in Ligroin. Der Körper krystallisirt aus wasserhaltigem Aether in langen Nadeln, aus leichtem Petroläther in centimeterlangen, dicken Nadeln. Er siedet unzersetzt bei 306° und schmilzt mit Krystallwasser bei 57,5°, ohne Krystallwasser bei 74°. Der Körper ist in Säuren löslich; das salzsaure Salz ist leicht löslich sowohl in Wasser wie in Alkohol, das schwefelsaure verhält sich ebenso, das chromsaure ist schwer löslich in Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen gelben Nadeln. Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Nadeln. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin geht er Verbindungen ein, die weiter unten beschrieben sind. Die aus Alkohol zweimal umkrystallisirte Verbindung wurde bei 60° getrocknet und analysirt.

0,2291 g Substanz lieferten 0,6562 CO_2 u. 0,1222 H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO$	Gefunden:
C = 77,9 %	78,13 %
H = 5,94 „	5,93 „

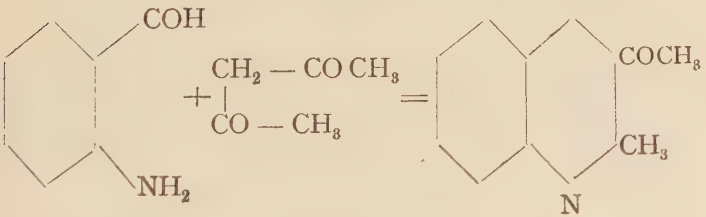
Es wurde auch das Platindoppelsalz dieser Verbindung analysirt mit folgendem Resultat:

0,3716 g bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0,0918 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{12}H_{11}NOHCl)PtCl_4$	
Pt 24,91%	24,7%

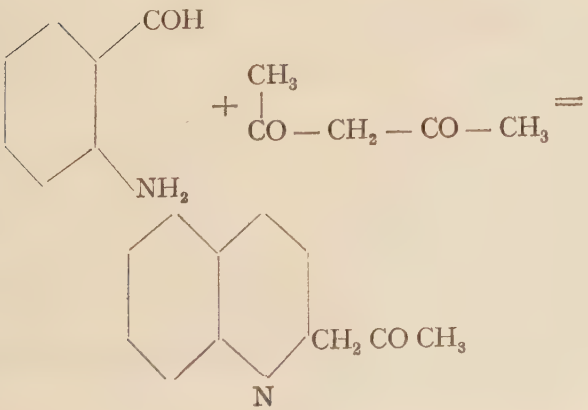
Nach seinem Verhalten und den Resultaten der Analysen ist der Körper ein Chinolinketon. Die Reaction zwischen o-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton kann auf zweierlei Weise verlaufen:

I.



$+ 2\,H_2O$ oder

II.



Der Körper könnte also entweder α-Methyl-, β-Acetylchinolin oder α-Acetonylchinolin sein.

Um die Constitution dieser Verbindung zu ermitteln, wurde dieselbe sowohl mit Chromsäure-Mischung wie auch mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, aber ohne Erfolg.

Die Verbindung scheint bei gelinder Oxydation gar nicht angegriffen zu werden, bei starker Oxydation aber wird sie vollständig zerstört.

Die wahrscheinlichere Constitutionsformel ist (I), da, wie wir gesehen haben, aus Methyläthylketon nicht Aethylchinolin entsteht, sondern Dimethylchinolin, ebenso entsteht aus Acetessigäther und o-Amidobenzaldehyd[1]) der Aethyläther der α-Lepidincarbonsäure oder Oxychinolinmethylketon, aber nicht Chinolylessigäther. Die angeführten Thatsachen zeigen, dass die Condensation mit Vorliebe da eintritt, wo eine zur CO-Gruppe benachbarte CH_2-Gruppe vorhanden ist.

Hydroxylaminverbindung des Ketons.

Um diese Verbindung zu erhalten, kocht man einige Zeit die alkoholische Lösung des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin im Reagenzcylinder. Nach dem Erkalten setzt man Natronlauge zu. Zunächst erhält man eine Fällung, die sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Schüttelt man jetzt mit Aether, so geht der etwa unverändert gebliebene Keton in den Aether, während das Oxim in der Natronlauge gelöst bleibt. Die wässerige Flüssigkeit wird abgelassen und mit Salzsäure oder Schwefelsäure vorsichtig neutrali-

[1]) P. Friedländer. Ber. XVI. 2833.

sirt, nochmals mit Aether ausgeschüttelt, die nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Krystallmasse aus Benzol umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in mikroskopischen schiefen, ziemlich dicken Prismen vom Schmelzpunkte 143°.

Die Verbindung wurde bei 110° getrocknet und analysirt: 0,2097 g Substanz ergaben 25,3 feuchten N_2 bei 10,2° und 744 Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{12}NO$	
N 14%	14,12%

Phenylhydrazinverbindung des Ketons.

Die alkoholische Lösung des Ketons wird mit Phenylhydrazin versetzt, dann Salzsäure zugefügt und einige Zeit gekocht. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis aus der Lösung ein schön rother Körper sich abzuscheiden anfängt. Dieser in rothen mikroskopischen Nadeln krystallisirender Körper ist das salzsaure Salz der Phenylhydrazinverbindung des Ketons. Dieses Salz löst sich sehr schwer in heissem Wasser mit hellrother Farbe; die Lösung wird durch Ammoniak entfärbt; dabei scheidet sich die freie Phenylhydrazinverbindung ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Körper. Durch Salzsäure wird wieder die rothe Farbe hervorgerufen. Das Salz ist in Alkohol schwer löslich, krystallisirt daraus in feinen rothen Nadeln. Um die freie Phenylhydrazinverbindung zu erhalten, wird das aus Alkohol umkrystallisirte salzsaure Salz in Benzol suspendirt, Natronlauge zugesetzt und auf dem Wasserbade digerirt, bis die rothe Farbe

völlig verschwunden ist und sich alles gelöst hat. Die wässerige Flüssigkeit wird abgelassen, die Benzollösung durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt, das Benzol verdunstet, die zurückgebliebene Krystallmasse aus Benzol nochmals umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in fast farblosen Nadeln von dem Schmelzpunkt 130°. An der Luft färben sich die Krystalle schnell braun unter Zersetzung. Die Zersetzung geht daraus hervor, dass die Krystalle nach einigem Stehen an der Luft das charakteristische salzsaure Salz nicht mehr geben.

Versetzt man die wässerigen Lösungen von o-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton mit viel Natronlauge, so trübt sich die Flüssigkeit. Lässt man sie 12—18 Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich in geringer Quantität ein röthlich gefärbter, harziger Körper ab. Man filtrirt diesen Körper ab und reinigt ihn vom condensirten Amidobenzaldehyd durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwieriger in Aether. Er gibt mit Salzsäure, Schwefelsäure und Chromsäure schwer lösliche Salze, krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln. Beim Versetzen der heissen salzsauren Lösung mit Platinchlorid erhält man das Platindoppelsalz.

Das Platindoppelsalz wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

0,1945 g Substanz ergaben 0,0390 Pt, also 20,05%.

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle dieser Verbindung ergaben bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1745 g Substanz lieferten 0,5085 CO_2 u. 0,0955 H_2O.

Gefunden:

C 79,47 %

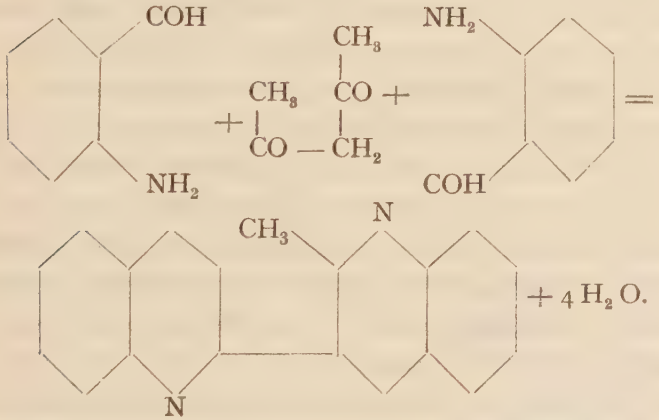
H 6,07 %.

Die aus Benzol erhaltenen Krystalle, die bei 164° schmelzen, ergaben bei der Analyse ein etwas abweichendes Resultat:

0,1917 g Substanz lieferten 0,5669 CO_2 und 0,0962 H_2O, woraus sich für den Procentgehalt an C und H folgende Werthe berechnen lassen:

C 80,65 % H 5,63 %.

Man sollte erwarten, dass eine Vereinigung zweier Molecüle o-Amidobenzaldehyd mit einem Molecül unter Austritt von vier Molecülen Wasser stattgefunden hat nach folgender Gleichung:



Wenn das der Fall wäre, hätte man für C (in der Verbindung, die die Formel $C_{19}H_{14}N_2$ besitzt), H und Pt (im Platindoppelsalze $C_{19}H_{14}N_2\,2HClPtCl_4$) folgende Werthe erhalten sollen:

C 84,44

H 5,18

Pt 28,66.

Das Filtrat von dieser Verbindung wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, dabei blieb das eventuell unveränderte Acetylaceton im Aether, die saure Lösung alkalisch gemacht und neuerdings mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, welches, wie die Analyse gezeigt hat, aus o-Amidobenzaldehyd und Chinaldin bestand. Das Oel löst sich leicht in Salzsäure, gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine Verbindung, die dieselbe Krystallisationsform und denselben Schmelzpunkt besitzt wie die obenbeschriebene Phenylhydrazinverbindung des o-Amidobenzaldehyds. Wird die salzsaure Lösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Phenylhydrazinsulfosäure aufgekocht, so scheiden sich nach dem Erkalten gelblich gefärbte Blättchen der Phenylhydrazinsulfosäureverbindung des Aldehyds vom Schmelzpunkt 181° bis 182°. Das Filtrat von dieser Verbindung wird alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches sich in Salzsäure löst und mit Platinchlorid versetzt einen Niederschlag gibt. Dieser Niederschlag wurde umkrystallisirt und analysirt.

0,3973 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 0,1114 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_9 H_6 (CH_3)N . HCl)_2PtCl_4$	
Pt 27,94 %	28,04 %.

Nach allem Gesagten ist ersichtlich, dass die Natronlauge in grösserer Menge angewendet Acetylaceton zersetzt, was auch Claisen in der oben citirten Arbeit

angibt. Es bildet sich dabei Aceton, was aus der Entstehung des Chinaldins hervorgeht, und andere Körper, die sich mit Orthoamidobenzaldehyd condensiren. Der oben beschriebene Körper könnte durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit einem dieser Körper oder mit mehreren entstanden sein. Die Ausbeute an diesem Körper ist aber so gering (4 g o-Nitrobenzaldehyd lieferten kaum 0,2 g dieser Verbindung), dass nicht daran zu denken war, denselben eingehender zu untersuchen.

Orthoamidobenzaldehyd und Acetonylaceton.

Acetonylaceton wurde nach der Methode von L. Knorr[1]) aus Diacetbernsteinsäureester und dreiprocentiger Natronlauge dargestellt.

Die wässerige Lösung des o-Amidobenzaldehyds wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetonylaceton und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt. Am Anfang trübt sich die Flüssigkeit unter Bildung von einem amorphen festen Körper, der wesentlich aus condensirtem Amidobenzaldehyd besteht. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte scheidet sich eine reichliche Menge eines gelblich gefärbten festen krystallinischen Körpers ab. Es wird von diesem Körper abfiltrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure geschüttelt; die salzsaure Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt gab noch etwas vom festen Körper. Das Condensationsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden, stern-

[1]) Ber. XXII. 168, 2100.

förmig gruppirten Nadeln, die bei 104—105° schmelzen und wasserhaltig sind. Um das Krystallwasser zu entfernen, wird die Verbindung auf 105—110° erwärmt, wobei sie zu einer glasigen Masse schmilzt, welche sich in Benzol leicht löst und aus demselben beim Verdunsten in verworrenen Nadeln krystallisirt vom Schmelzpunkt 144°.

Die aus Alkohol umkrystallisirte, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,2193 g Substanz lieferten 0,5987 CO_2 und 0,1320 H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2 + 2H_2O$	Gefunden:
C 75 %	74,47 %
H 6,25 %	6,70 %.

Die entwässerte, bei 144° schmelzende wurde bei 110° getrocknet und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,2327 g Substanz lieferten 0,7207 CO_2 und 0,1209 H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$	Gefunden:
C 84,51 %	84,49 %
H 5,63 %	5,76 %.

Die entwässerte, aus Benzol umkrystallisirte Verbindung hat also die empirische Formel $C_{20}H_{16}N_2$; die aus Alkohol umkrystallisirte besitzt zwei Molecüle Krystallwasser.

Der Körper löst sich leicht in Salzsäure und Schwefelsäure. Das chromsaure Salz ist schwer löslich in Wasser, krystallisirt daraus in schwalbenschwanzartigen Krystallen. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid erhält man eine Fällung, die

in heissem Wasser schwer löslich ist. Das auf diese Weise erhaltene Platindoppelsalz wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

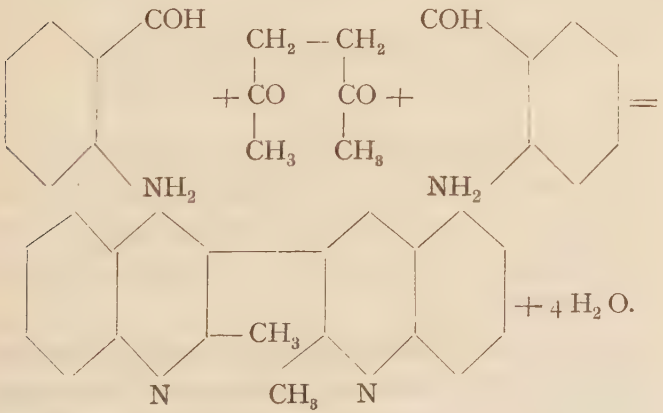
Bei der Analyse ergab das Salz folgendes Resultat:

0,2072 g Substanz lieferten 0,0568 Pt.

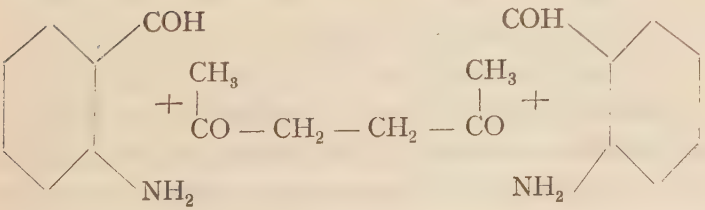
Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden:
Pt 27,99%	27,41%.

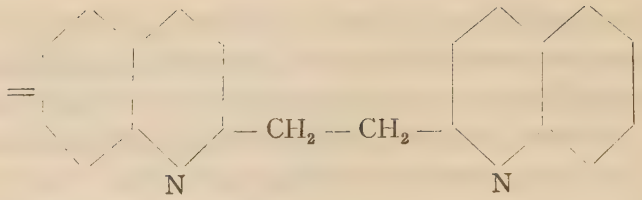
Sowohl nach der Analyse wie nach dem Verhalten (der Körper geht weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin eine Verbindung ein) muss dieser Körper aus zwei Molecülen o-Amidobenzaldehyd und einem Molecül Acetonylaceton entstanden sein. Die Reaction kann man sich auf zweierlei Weise vorstellen:

I.



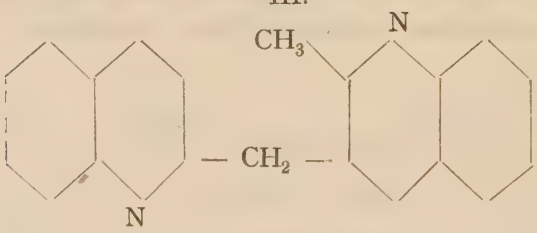
II.





Es ist zwar noch eine dritte Möglichkeit vorhanden: ein Molecül o-Amidobenzaldehyd kann sich mit der Gruppe $CH_3 — CO$ der einen Hälfte des Acetonylacetons, das andere Molecül mit der Gruppe $CH_2 — CO$ der anderen Hälfte vereinigen und eine Verbindung von der Zusammensetzung

III.

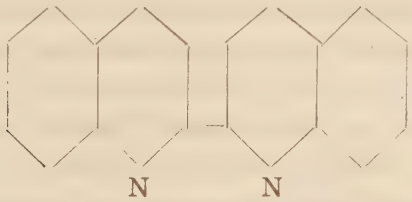


liefern, aber wegen der völlig symmetrischen Structur des Acetonylacetons ist die Structurformel (III) unwahrscheinlich. Aus den beiden Formeln (I) und (II) ist die Formel I aus den vorhin angeführten Gründen wahrscheinlicher.

Als ein weiterer Beleg für die Formel I kann auch das dienen, dass sich aus Acetylaceton mit Orthoamidobenzaldehyd ein Keton, während aus Acetonylaceton ein Dichinolyl bildet, das heisst, dass Acetylaceton sich mit einem Molecül o-Amidobenzaldehyd, Acetonylaceton mit zwei Molecülen condensirt. Wenn die Condensation nach der Formel II stattfände, wäre nicht zu erklären, warum aus Acetylaceton sich kein Dichinolyl bildet. Das ist aber nicht der Fall; es ist mir

sogar nicht gelungen, das fertige Keton mit Amidoaldehyd zu condensiren, weder mit alkoholischem Natron in alkoholischer Lösung in der Wärme, noch beim Zusammenschmelzen: in beiden Fällen bleibt das Keton unangegriffen zurück. Diese Thatsache lässt sich aber leicht erklären, wenn wir für das Condensationsproduct die Formel I annehmen und die beim Naphtylchinolin gemachte Bemerkung in Betracht ziehen.

Die Verbindung von der Constitution (I) könnte man mit dem Namen Di-α-Dimethyldichinolyl bezeichnen. Aber unter dem Namen Dichinolyl versteht man eine Vereinigung zweier Chinolin-Molecüle, bei welcher ein Kohlenstoffatom des einen Benzolkerns mit einem Kohlenstoffatom des andern Benzolkerns in Verbindung treten. Um das hervorzuheben, dass die Kohlenstoffatome der Pyridinkerne zweier Chinolinmolecüle verbunden sind, möchte ich die Verbindung



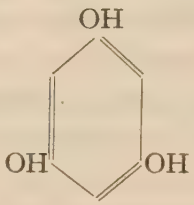
mit Di-Py_1dichinolyl bezeichnen und demnach die vorliegende Verbindung (I) Di-Py_1-Dimethyl-di-Py_2dichinolyl nennen.

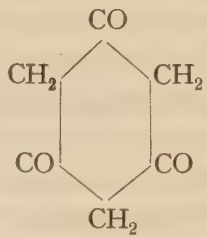
Orthoamidobenzaldehyd und Phloroglucin.

Phloroglucin gehört zu den Verbindungen, welchen zwei Constitutionsformeln zukommen, das heisst, dass in diesen Verbindungen die Atome die eine wie die

andere Bindungsform annehmen, so dass sie bald nach der einen, bald nach der anderen reagiren.

Die zwei Formeln des Phloroglucins sind folgende:

(I.) 

und (II.) 

Die erste Form (tertiäre)[1]) kommt Phloroglucin in seinen Metallverbindungen und in dem Benzoyläther zu.

Die zweite (secundäre) Form, die Baeyer mit dem Namen 1. 3. 5 Triketohexamethylen bezeichnet, besitzt Phloroglucin in seiner Verbindung mit Hydroxylamin, welche von der Form (I) nicht abgeleitet werden kann, ferner im Phloramin, der Verbindung des Phloroglucins mit Ammoniak, welche nach der Nomenclatur von Baeyer mit Imidodiketohexamethylen bezeichnet werden kann, da andere Phenole unter denselben Bedingungen Additionsproducte mit Ammoniak geben.

Welche von diesen beiden Formen für die Verbindung in freiem Zustand die normale ist und welche die Pseudoform, kann noch nicht (und ist nicht wesentlich) festgestellt werden. Jedenfalls kann man behaupten, dass, wenn die secundäre Form nicht gerade die normale ist, die tertiäre leicht in die secundäre übergeht. In der secundären Form besitzt das Phloroglucin oder 1. 3. 5. Triketohexamethylen Carbonylgruppen, welche mit Methylengruppen verbunden sind, das heisst, dass im Phloroglucin von der Form II gerade diejenigen

[1]) A. Baeyer. Ber. XIX. 159.

Gruppen vorhanden sind, welche zur charakteristischen Condensation mit o-Amidobenzaldehyd nothwendig sind. Daher lag der Gedanke nahe, o-Amidobenzaldehyd auf Phloroglucin reagiren zu lassen.

Um reines Phloroglucin zu erhalten, wurde das Phloroglucin von Kahlbaum durch Erwärmen mit Kaliumbicarbonat in das Kalisalz der Carbonsäure übergeführt, mit Alkohol gewaschen, mit Salzsäure verrieben und die freie Carbonsäure durch Kochen mit wenig Wasser wieder zersetzt.[1])

Eine wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd wurde mit der berechneten Menge Phloroglucin und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schön roth; nach längerem Stehen, rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbade, wird die Farbe dunkler und beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich in reichlicher Menge ein amorpher, schön rother Körper ab. Dieser Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, löst sich in Ammoniak mit rother, in Natronlauge mit intensiv gelbrother Farbe. Er löst sich in Salzsäure mit hellgelbrother Farbe; das salzsaure Salz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, krystallisirt daraus in gelben Nadeln, ist aber unbeständig, beim Zusatz von Wasser wird es zersetzt, was an dem Farbenumschlag leicht zu erkennen ist. Es war unmöglich, das Condensationsproduct selbst krystallinisch und rein zu erhalten, daher konnte es auch nicht analysirt werden.

Das Platindoppelsalz dieser Verbindung wird erhalten, wenn man die heissfiltrirte, stark salzsaure Lösung

[1]) Zd. H. Skraup. Monatshefte für Chemie B. X. 8. 725.

mit Platinchlorid versetzt. Das Salz krystallisirt beim langsamen Erkalten in prächtigen, glänzenden, rothen Nadeln, die sich aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiren lassen. Dieses Salz wurde bei 110° getrocknet (bis zum constanten Gewicht) und analysirt.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2773 g Substanz lieferten 0,0620 g Pt
II. 0,2627 g „ „ 0,0584 g „
III. 0,2113 g „ „ 0,04676 g „

Aus den Analysen berechnen sich für den Procentgehalt des Platindoppelsalzes an Platin folgende Werthe:

	I.	II.	III.
Pt	22,37 %	22,23 %	22,52 %.

Das erwartete Condensationsproduct $C_{13}H_9O_2N$ resp. sein Platindoppelsalz $(C_{13}H_9O_2N . HCl)_2 PtCl_4$ enthält 23,35 Pt. Wenn wir aber den Gehalt an Platin für das Platindoppelsalz + 2 Molecüle Krystallwasser ausrechnen, so erhalten wir 22,37 % Pt. Um die Anwesenheit von 2 Molecülen Krystallwasser nachzuweisen, wurde die Substanz einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gewogen, dann bei 130° bis 135° bis zum constanten Gewicht getrocknet und dann erst die Platinbestimmung vorgenommen.

Die Analyse ergab dann folgendes Resultat:

0,2407 g Substanz verloren beim Trocknen 0,0060 g H_2O und lieferten 0,0547 Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{13}H_9O_2N . HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$		
H_2O	2,12 %	2,49 %.

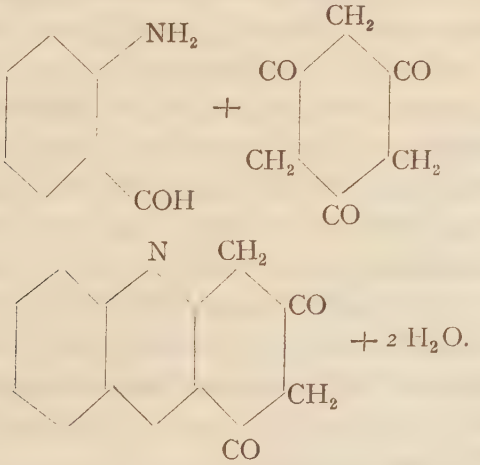
	Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{13}H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4$		
	Pt 23,35 %	23,30 %.

Das Platindoppelsalz, das am leichtesten rein darzustellen ist, wurde auch verbrannt und ergab folgendes Resultat:

0,1903 g bei 130° bis zum constanten Gewicht getrockneter Substanz lieferten 0,0472 g H_2O und 0,2619 CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{13}H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4$		
	C 37,54 %	37,54 %
	H 2,40 %	2,73 %.

Nach den Resultaten der Analysen ist es wahrscheinlich, dass o-Amidobenzaldehyd auf Phloroglucin in normaler Weise eingewirkt hat, d. h.:



Da beim Phloroglucin die secundäre Form in die tertiäre leicht übergeht, wie in den Metallverbindungen, so könnte man erwarten, dass das erhaltene Condensationsproduct eine Acetylverbindung liefern wird. Zu

dem Zweck wurde das Product mit Essigsäureanhydrid erwärmt, bis die rothe Farbe verschwunden war. Das Reactionsproduct ist aber ölig und konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Daher wurde versucht, die Benzoylverbindung des Condensationsproductes darzustellen.

Benzoylverbindung des Condensationsproduktes.

Dieselbe wurde nach der Methode von Baumann[1]) durch Auflösen des erhaltenen Körpers in überschüssiger Natronlauge (10%) und Schütteln mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid unter Abkühlung dargestellt. Nach einigem Stehen in der Kälte scheidet sich ein braun gefärbter Körper ab, von dem es abfiltrirt wurde. Der Körper wird dadurch gereinigt, dass man ihn in Benzol auflöst und die Benzollösung mit leichtem Petroleumäther versetzt, dabei fallen die Verunreinigungen aus. Wenn man diese Operation ein paar Mal wiederholt, erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen fast farblosen Rückstand, der sich aus Aceton umkrystallisiren lässt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Petroleumäther. Aus Aceton krystallisirt er in Nadeln vom Schmelzpunkt 163°. Er löst sich in Säuren, aber nur die Lösung in Eisessig fluorescirt schön grüngelb.

Die Verbindung wurde bei 110° getrocknet und analysirt. Es ergab sich folgendes Resultat:

---

[1]) Hinsberg und Undransky. Ann. 254. 2.

0,1594 g Substanz lieferten 0,4560 g CO_2 und 0,0630 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{27} H_{17} O_4 N$	
C 77,33 %	78,04 %
H 4,15 %	4,39 %.

Zum Schluss verdienen folgende Versuche mit negativem Resultat vielleicht noch einige Beachtung.

Es erfolgte keine Condensation unter den gewöhnlichen Verhältnissen bei Einwirkung von o-Amidobenzaldehyd auf Acetessigaldehyd in alkalischer Lösung, Benzoylaldehyd, Laevulinsäureäther, Campher, Traubenzucker, Dioxyacetophenon, Formamid, Acetamid und andere Säureamide.